

INK, AND METHOD AND APPARATUS FOR INK JET RECORDING**Publication Number:** 08-060059 (JP 8060059 A) , March 05, 1996**Inventors:**

- SATO SHINICHI
- TAKIZAWA YOSHIHISA
- TERAOKA HISASHI
- YAMAMOTO MAYUMI
- NAGASHIMA SATOSHI
- SAITOU ERIKO

Applicants

- CANON INC (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application Number: 06-222708 (JP 94222708), August 25, 1994**International Class (IPC Edition 6):**

- C09D-011/02
- B41J-002/01
- B41J-002/175
- B41M-005/00
- C09D-011/00

JAPIO Class:

- 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS--- Business Machines)

JAPIO Keywords:

- R105 (INFORMATION PROCESSING--- Ink Jet Printers)

Abstract:

PURPOSE: To obtain an ink which is excellent in storage stability and provides a high-quality print excellent in resistances to light and water when used for printing on plain paper by incorporating a specific UV absorber into an ink containing a dye and a liquid medium.

CONSTITUTION: A cerium oxide UV absorber (e.g., ceric oxide) is incorporated into an ink containing a dye (preferably a nonazoic dye) and a liquid medium capable of dissolving or dispersing the dye (e.g., water and thiodiglycol). Preferably the ink further contains a nitrogen compound of the formula (wherein R¹ to R⁴ are each alkylamino, a 1-48C hydrocarbon group optionally substituted by a carboxyl (salt) or sulfo (salt) group, or H provided at least one of them is a 6C or higher hydrocarbon group; n is 2-4; and m is 1-99).

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

<http://toolkit.dialog.com/intranet/cgi/present?STYLE=1360084482&PRESENT=DB=347,AN=510...> 7/18/2005

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Dialog® File Number 347 Accession Number 5104559

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-60059

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int. Cl.
C09D 11/02
B41J 2/01
2/175

識別記号
PTG

F I

B41J 3/04

101 Y

101 Z

審査請求 未請求 請求項の数23 F D. (全14頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-222708

(22) 出願日 平成6年(1994)8月25日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 佐藤 真一 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 滝沢 吉久 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72) 発明者 寺岡 恒 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】インク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】
【目的】所謂普通紙に対し印字記録を行った場合にも、印字記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、印字記録物が十分な耐光性及び耐水性を有し、且つ高品位な印字を可能とし、更にインクの安定性についても何等問題のないインク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録機器を提供すること。

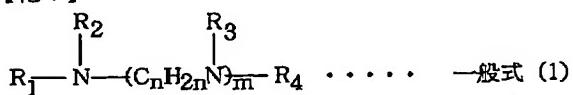
【構成】染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有するインクに酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有されていることを特徴とするインク、該インクを使用するインクジェット記録方法及びインクジェット記録機器、更には、染料とこれを溶解する液媒体とを含有するインクを被記録材に付着させる前又は付着させた後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有された無色のインクを被記録材に付着させて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有するインクに酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有されていることを特徴とするインク。

【請求項2】 下記一般式(1)で示される窒素化合物が含有されている請求項1に記載のインク。

【化1】



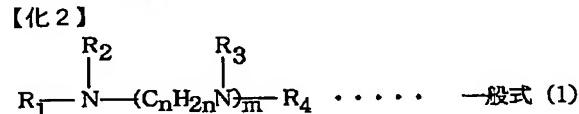
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、アルキルアミノ基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はその塩の基で置換されていてもよい炭素数1～48の炭化水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは炭素数6以上の炭化水素基であり、nは2～4の整数であり、mは1～99の整数を表す。)

【請求項3】 窒素化合物が第2級アミン、第2級アミンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及びそれらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であって、且つ該化合物が、アルキル基、カルボキシル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物である請求項2に記載のインク。

【請求項4】 染料が非アゾ系である請求項1に記載のインク。

【請求項5】 染料とこれを溶解する液媒体とを含有するインクを被記録材に付着させる前、又は付着させた後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有された無色のインクを被記録材に付着させて記録することを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項6】 無色のインクに下記一般式(1)で示される窒素化合物が含有されている請求項5に記載のインクジェット記録方法。



(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、アルキルアミノ基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はその塩の基で置換されていてもよい炭素数1～48の炭化水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは炭素数6以上の炭化水素基であり、nは2～4の整数であり、mは1～99の整数を表す。)

【請求項7】 窒素化合物が、第2級アミン、第2級アミンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及びそれらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であって、且つ、該化合物が、アルキル基、カルボキシル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物である請求項6に記載のインクジェット記録方法。

【請求項8】 インクに熱エネルギーを作用させて、無色のインク及び染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有するインクのインク滴を夫々吐出させて記録する請求項5に記載のインクジェット記録方法。

【請求項9】 インク滴を記録信号に応じてオリフィスから吐出させて被記録材に記録を行うインクジェット記録方法において、インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

10 【請求項10】 インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させる請求項9に記載のインクジェット記録方法。

【請求項11】 インクを収容したインク収容部、該インクをインク滴として吐出させる為のヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項12】 ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項1に記載の記録ユニット。

20 【請求項13】 インク収容部の内部にインク吸収体が含有されている請求項11に記載の記録ユニット。

【請求項14】 インク収容部がポリウレタン又はセルロース又はポリビニルアセテートで形成されている請求項11に記載の記録ユニット。

【請求項15】 インクを収容したインク収容部を備えたインクカートリッジにおいて、インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

30 【請求項16】 インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項15に記載のインクカートリッジ。

【請求項17】 インクを収容したインク収容部と、該インクをインク滴として吐出させる為のヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項18】 ヘッド部が、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項17に記載のインクジェット記録装置。

40 【請求項19】 インク収容部の内部にインク吸収体が含有されている請求項23に記載のインクジェット記録装置。

【請求項20】 インク収容部が、ポリウレタン又はセルロース又はポリビニルアセテートで形成されている請求項17に記載のインクジェット記録装置。

【請求項21】 インク滴を吐出する為の記録ヘッド、インクを収容したインク収容部を有するインクカートリッジ及び該インクカートリッジから記録ヘッドにインクを供給する為のインク供給部を備えたインクジェット記録装置において、前記インクが請求項1に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項22】記録ヘッドが、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるヘッドである請求項21に記載のインクジェット記録装置。

【請求項23】インク収容部がポリオレフィンで形成された接液面を有する請求項21に記載のインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、一般のオフィス等で使用されている酸性紙或いは中性紙等のいわゆる普通紙に對して印字した場合に、耐光性及び耐水性に優れた高画質の印字記録物を提供することが出来、更に保存安定性についても問題のないインク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録機器に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からインクジェット記録用インクに關しては様々なものが報告されている。中でも近年は、オフィスで一般に使用されているコピー用紙、レポート用紙或いはボンド紙等のいわゆる普通紙に對しても良好な記録を行うことが出来る様に、インクの組成、安定性、長期保存性、吐出安定性及び画像堅牢性等、様々な面から詳細な研究開発がなされている。しかしながら、この様なインクで普通紙に印字した場合に、インクの構成成分が水溶性の染料である系が主である為に、得られる印字記録物の耐水性に欠けるという問題がある。即ち、従来の水溶性インクでインクジェット記録した印字記録物は、水に対して極めて弱く、汗或いは水滴等によって印字面が濡れてしまうと印字画像が滲み、画像が不鮮明になったり、或いは損なわれたりするという耐水性の問題がある。

【0003】

【発明が解決しようとしている問題点】これらの問題を解決する為に、例えば、特開平2-29687号公報及び特開平2-255876号公報には、水性インク組成物にポリアミンを含有させることにより、印字記録物の耐水性を向上させることが提案されている。しかしながら、上記の様なインクにおいては、耐水性を向上させるメカニズムが基本的に染料の親水基部に対する造塩によるところが大きい為、目詰まりやインクの安定性が損なわれる場合がある。更に、インク貯蔵中に染料やポリアミンが分解する等の為、インクの長期保存によりインク自体が変褪色を起こすといったインクの保存安定性の問題や、ポリアミンを使用しない場合よりも形成された画像の耐光性が悪くなるといった問題がある。

【0004】特開昭54-68303号公報には有機水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクが、又、特開昭57-74192号公報には紙に褪色防止剤を含有させるといったものがあるが、特にインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法等では、耐光性及び熱による化合物の変質、揮発、昇華

等の熱安定性の面から性能的には十分であるとは言えず、且つインクに手を加える必要があつたりする。

【0005】このことから、上記の様なインクにおいては、インクの安定性を向上させる目的で溶解安定剤をインク中に含有させることも考えられているが、この場合には、該溶解安定剤を多量に入れなければならない為、かかるインクを使用して形成された印字記録物の画像品位が低下するという問題がある。

【0006】又、特開昭57-577760号公報には、インク中に両性界面活性剤を含有させ、印字記録物の耐水性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、界面活性剤を含有するインクは、被記録材の種類により、印字記録物の耐水性が左右されるという問題がある。即ち、被記録材の表面pHやサイズ剤の種類、或いはセルロースの種類等によって、耐水性のよい被記録材もあれば、文字の汚れがひどく耐水性に劣る被記録材もある。更に、上記のインクは印字記録物の耐水性は良好であっても、インク自体が粘調になったり、目詰まり等が発生したりし、実用性に劣る。又、一般に、両性界面活性剤はその成分中に多くの不純物を含む為、インクの信頼性や画質等を低下させてしまうという問題もある。

【0007】又、特開昭54-68303号公報には有機の水溶性紫外線吸収剤を含有させたインクが記載されており、特開昭57-74192号公報には紙に褪色防止剤を含有させておき、印字記録することが記載されている。しかし、これらは特に、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法等では、耐光性や熱安定性等の面で性能的に十分であるとは言えず、更にインクに手を加えたり等しなければならないという問題がある。

【0008】更に、特開昭63-299971号公報にはポリアミンやポリカチオンポリマーを含む、無色液体を付着させた後にアニオン性の染料を付着させることで、印字記録物の耐水性を向上させると共に、インクの保存に対する安定性を向上させる方法が提案されている。しかしながら、これらの化合物が含有されたインクは、インクに熱エネルギーを与えてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法では、耐目詰り性及び吐出安定性等の点で十分な方法であるとはいはず、更に、得られる画像がフェザリング等を生じ印字品位の点でも不十分である。

【0009】以上の様に、インクが実用性及び保存安定性等の点で信頼性を損なうことなく、又、記録する被記録材の材質に拘らず、画像品位、耐光性及び耐水性に優れる印字記録物を提供することの出来るインク及びインクジェット記録方法は未だ知られていない。

【0010】従つて本発明の目的は、一般のオフィス等で使用されている酸性紙、或いは、中性紙等のいわゆる普通紙に対し印字記録を行った場合にも、得られる印字

記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、印字記録物が十分な耐光性及び耐水性を有し、且つ高品位な印字を可能とし、更にインクの安定性についても何等問題のないインク、インクジェット記録方法及びインクジェット記録機器を提供することにある。

【0011】

【問題点を解決するための手段】上記の目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有するインクに酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有されていることを特徴とするインク、該インクを使用するインクジェット記録方法及びインクジェット記録機器、更には、染料とこれを溶解する液媒体とを含有するインクを被記録材に付着させる前又は付着させた後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有された無色のインクを被記録材に付着させて記録することを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0012】

【作用】本発明者らは、上記従来技術の問題を解決し、耐光性と耐水性とを両立させる為に鋭意研究の結果、耐光性と耐水性とを両立させる為には、酸化セリウム系紫外線吸収剤をインク中に含有させることが非常に有効であることを知見して本発明を完成した。即ち、酸化セリウム系紫外線吸収剤は無機化合物である為、インク中に添加した場合にも保存安定性及び熱安定性に優れインクの特性を損なうことなく、且つかかるインクを使用して得られた印字時記録物は、画像品位、耐光性及び耐水性の面で十分な性能を示す。

【0013】更に、インク中に酸化セリウム系紫外線吸収剤に加えて、上記一般式(1)で示される窒素化合物を含有させれば、インクの保存安定性等を維持したまま、より耐水性が高く且つ高品位な画像が得られることを知見した。

【0014】又、一般に耐水性が弱いと言われている染料が含有されたインクを用いて被記録材に印字記録する前又は後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色のインク、又は酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般式

(1)で示される窒素化合物とを含む無色のインクを付着させて印字記録すれば、耐光性及び耐水性が高く且つ高品位な画像が得られ、更に、インクの組成にかかわらず保存安定性を担保し得ることを知見した。

【0015】即ち、酸化セリウム系紫外線吸収剤、又は酸化セリウム系紫外線吸収剤と上記一般式(1)で示される窒素化合物とを染料を含有するインク中に含有させることによっても、インクの安定性を担保した上で、高品位で且つ十分な耐光性及び耐水性を持った印字記録物を得ることが出来るが、染料と、酸化セリウム系紫外線吸収剤又は上記一般式(1)で示される窒素化合物との組み合わせによっては、インクの長期間にわたる安定性を完全に担保することが難しい場合もある。そこで、酸化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色のインク、又は酸

化セリウム系紫外線吸収剤と一般式(1)で示される窒素化合物とを含む無色のインクを、染料を含む通常のインクとは別に被記録材に付着させ、被記録材上でこれらを混合させれば、染料を選ぶことなく、耐光性及び耐水性が高く且つ高品位な画像が得られ、且つインクの安定性をも担保し得ることが出来る事を知見した。更に、この様な重ね打ちをする方法によれば、酸化セリウム系紫外線吸収剤、又は酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般式(1)で示される窒素化合物とを含む無色のインクの過度な付着を防止することも可能となる。

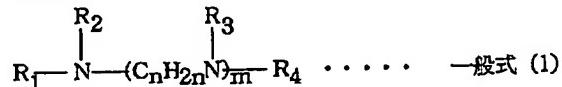
【0016】

【好ましい実施態様】次に好ましい実施態様を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。先ず、本発明にかかるインクは、染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有するインク中に酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有されていることを特徴とする。紫外線吸収剤とは、400nm以下の中紫外領域の光を効果的に吸収する化合物であり、従来はガラスのコーティング剤等として用いられてきた。紫外線吸収剤にはその組成から、有機系のものと無機系のものとに分けられるが、前述した様に本発明で使用する紫外線吸収剤は酸化セリウム系の無機系紫外線吸収剤である。酸化セリウム系紫外線吸収剤は、熱に対して安定であり、可視光の透過度(透明度)に優れた紫外線吸収剤であり、インクの変褪色を起こす紫外線の光エネルギーを効率的に吸収し、熱エネルギーに変換することで、インクの変褪色を抑えることが出来る。本発明で紫外線吸収剤として使用する酸化セリウムは酸化第一セリウム又は酸化第二セリウムのいずれでもよいが、安定性がより優れた酸化第二セリウムの方が好ましい。

20 又、インク中の含有させる形態としては、超微粒子分散体であることが望ましく、インクジェット適性を考えると、粒径としては100nm以下、好ましくは30nm以下である。その添加量はインクの0.0001~5重量%の範囲が好ましい。酸化セリウム超微粒子分散体の調製方法としては、例えば、特開平1-148710号公報及び特開平4-300644号公報に記載された方法で行うことが出来る。酸化セリウム系紫外線吸収剤の具体例としては、多木化学(株)製のニードラールW-15やニードラールR-15等が挙げられる。

30 40 【0017】次に、上記の酸化セリウム系紫外線吸収剤と共にインク中に含有される下記一般式(1)で表される窒素化合物について説明する。

【化3】



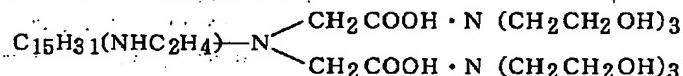
(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、アルキルアミノ基、カルボキシル基又はその塩の基、スルホン基又はその塩の基で置換されていてもよい炭素数1~48の炭化水素基又は水素原子を表し、そのうち少なくとも一つは

炭素数6以上の中化水素基であり、nは2~4の整数であり、mは1~99の整数を表す。)

【0018】ここで、本発明で用いられる窒素化合物は、原則としては水溶性でなければならない。上記の一般式(1)に示されている様に、上記窒素化合物は、疎水性基として中化水素基を有するが、中化水素基の炭素数が6未満では印字物に十分な耐水性を与えることが出来ない一方、中化水素基の炭素数が48を超えると上記窒素化合物がインクの液媒体に溶解しにくくなり、得られるインクの液安定性が損なわれる。従って、本発明では、炭素数が6~48の中化水素基を有するものを使用する。又、疎水性と水溶性のバランスをとる為に、上記の疎水性基の他に、窒素化合物中に、水酸基、カルボキシル基又はそれらの塩の基、スルホン基又はそれらの塩の基等の親水性基が導入されてもよい。更に、上記の窒素化合物は、窒素化合物中の窒素原子が1個では液媒体に窒素化合物が溶解しにくくなりインクの液安定性が損なわれる為、2個以上の窒素原子を有することが必要である。又、一般式(1)の化合物がpH4~10の範囲に溶解性が最小となる極小値を有する化合物であると、耐水性がより良好となる傾向にある。

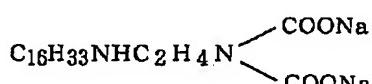
【0019】従って、本発明においては、第2級アミン、第2級アミンの誘導体、第3級アミン、第3級アミンの誘導体及びそれらの複合化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物であって、且つ、該化合物が、アルキル基、カルボキシル基及びその塩の基、スルホン基及びその塩の基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する化合物が好ましく使用される。尚、複合化合物とは、1分子中に、例えば、第2級アミン基と第3級アミン基とを同時に有するものをいう。

【0020】上記した様な窒素化合物の具体例としては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン及びペントメチレンジアミン等のジアミン。



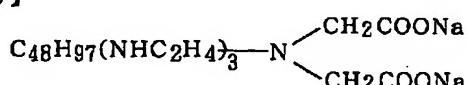
(化合物2)

【化5】



(化合物3)

【化6】



【0023】(化合物4) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2\text{COONa}$

(化合物5) $\text{C}_3\text{H}_7(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2\text{COONa}$

ンの誘導体；1, 2, 3-トリアミノプロパン、トリス(2-アミノエチル)アミン及びテトラ(アミノメチル)メタン等の多価アミンの誘導体；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペタミン及びヘプタエチレンオクタミン等のポリアルキレンポリアミンの誘導体であって、これらのポリアミンの窒素原子に結合している水素原子のうち少なくともひとつが炭素数6以上、好ましくは炭素数6~48の中化水素基で置換されたもの等が挙げられる。

【0021】中化水素基の具体例としては、置換基を有してもよいヘキシル基、オクチル基、ラウリル基等のアルキル基、置換基を有してもよいフェニル基、ナフチル基及びアントラニル基等の芳香族基が挙げられる。例えば、具体的には、オクチルジエチレントリアミン、ラウリルジエチレントリアミン、フェニルジエチレントリアミン、1, 3-ジヘキシルジエチレントリアミン、フェニルトリエチレンテトラミン、オクチルトリエチレンテトラミン、1, 1'-ジオクチルトリエチレンテトラミン、オクチルテトラエチレンペタミン、ラウリルトリエチレンテトラミン、1, 1'-ジオクチルテトラエチレンペタミン、ラウリルテトラエチレンペタミン、1, 1'-ジフェニルテトラエチレンペタミン、デシルヘプタエチレンオクタミンが挙げられる。好ましい別の化合物として、更に、ラウリルヘプタエチレンオクタミン、テトラデシルヘプタエチレンオクタミン、1, 1'-ジラウリルヘプタエチレンオクタミン、1, 1'-ジテトラデシルヘプタエチレンオクタミン等が挙げられる。

【0022】以下に本発明で使用する好ましい窒素化合物を列挙するが、本発明は、何等これに限定されない。

(化合物1)

【化4】

(化合物6) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{NHC}_2\text{H}_4)\text{NHCH}_2\text{COO}_\text{Li}$

【0024】(化合物7) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{NHC}_2\text{H}_4)\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Li}$

(化合物8) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{NHC}_2\text{H}_4)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

(化合物9) $\text{C}_{20}\text{H}_{41}(\text{NHC}_2\text{H}_4)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$

(化合物10) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{NHC}_2\text{H}_4)_2\text{NHCH}_2\text{H}_4\text{COONH}_4$

(化合物11) $\text{C}_{25}\text{H}_{51}(\text{NHC}_2\text{H}_4)_3\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{Li}$

(化合物12) $\text{C}_{15}\text{H}_{31}(\text{NHC}_2\text{H}_4)\text{NHCH}_2\text{SO}_3\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

9

【0025】 (化合物13) $C_{10}H_{21}(NH_2)_3NH$
 $CH_2H_4COOH \cdot NH(CH_2CH_3)_2$

(化合物14) $C_{12}H_{25}(NH_2)_2NHCH_2COO$
 NH_4

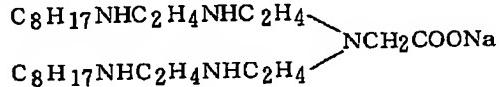
(化合物15) $C_5H_{11}(NH_2)_2NHCH_2COO$
 Na

(化合物16) $C_7H_{15}(NH_2)_2C_2H_4COONa$

(化合物17) $C_{12}H_{25}(NH_2)_4NHCH_2COO$
 Na

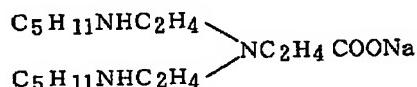
【0026】 (化合物18)

【化7】



(化合物19)

【化8】



【0027】 (化合物20) $C_{12}H_{25}NH_3H_6NHC_2H_4COONH_4$

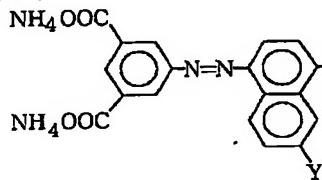
(化合物21) $C_{12}H_{25}NH_3H_6NHC_2H_4COON$
 a

(化合物22) $C_8H_{17}N(CH_3)C_2H_4N(CH_3)C_2H$
 $_4NH_2COONa$

(化合物23) $C_{12}H_{25}NH_3H_6NHC_2H_4COOL$
 i

【0028】 又、上記の様な窒素化合物の含有量は、インク全体の0.1~10重量%、より好ましくは、0.1~5重量%とする。窒素化合物の含有量が0.1重量%未満であると耐水性向上という点で不十分であり、10重量%を超えると耐水性向上効果は飽和し、記録特性や、装置やヘッド周辺に於ける信頼性等の点で好ましくない。

【0029】 又、本発明にかかるインクを構成する液媒体としては、水と水溶性有機溶剤との混合溶媒が好ましく使用される。水としては、種々のイオンを含有する一般的の水道水等ではなく、脱イオン水を使用するのが望ましい。水の含有量は、インク全体の30~98重量%で使用される。30重量%より少ないと染料の溶解性等が悪くなり、インクの粘度も高くなる為好ましくない。一方、98重量%より多いと蒸発成分が多過ぎて十分な固着特性を得ることが出来ない。



10

【0030】 水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、チオジグリコール等のアルキレン基が2~6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトニカルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等の含窒素複素環式ケトン類等が挙げられる。

【0031】 上記のうち望ましい溶剤としては、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、エチルアルコール、イソブロピルアルコール、シクロヘキサノール等である。これらの水溶性有機溶剤は、前述した本発明の効果を損ねない量で含有させることが出来るが、含有量としては、1~30%であることが望ましい。

【0032】 本発明にかかるインクを構成する染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応染料、分散染料及び建染染料等が挙げられる。これらの染料の含有量は液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、一般にはインク全重量に対して0.5~15重量%、好ましくは1~7重量%の範囲とする。例えば、C.I.ダイレクトブラック168、C.I.アシッドレッド94、C.I.ダイレクトブルー199、C.I.ダイレクトイエロー86、及び下記の構造式で表わされる染料等が挙げられる。

【化9】

(YはH又はSO3NH4)

【0033】 又、本発明にかかるインクには、表面張力 50 の調整や定着性を良好にする為に、非イオン性界面活性

剤、イオン性及び両性界面活性剤等を含有することが出来る。この際に使用することが出来る界面活性剤については特に制限はないが、望ましいものとしては、アルキルフェニルエーテルのエチレンオキサイド付加物、ポリエチレンオキサイド-ポリプロピレンオキサイド共重合体、アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加物等の非イオン活性剤等であり、その添加量は0.1~20重量%であるのが望ましい。

【0034】更に、本発明にかかるインクには、その他にジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導体、チオ尿素及びその誘導体等を本発明の目的を妨げない範囲において必要に応じて添加することが出来る。

【0035】上記した本発明にかかる酸化セリウム系紫外線吸収剤を含有するインクは、熱エネルギーの作用により液滴を吐出させて記録を行なうインクジェット記録方法にとりわけ好適に用いられるが、一般の筆記用具にも使用することが出来る。しかし、本発明にかかるインクは、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率等）を調整する場合もある。

【0036】更に、本発明にかかるインクは普通紙等に記録した場合の印字記録物のインクの耐水性の問題を解決すると同時に、インクジェット用ヘッドに対するマッチングを良好にする面から、インク自体の物性として25°Cにおける表面張力が30~68dynes/cm、粘度が1.5cP以下、好ましくは1.0cP以下、より好ましくは5cP以下に調整されることが望ましい。従って、上記物性にインクを調整し、普通紙における問題を解決する為には、本発明にかかるインク中に含有される水分量としては5.0重量%以上9.8重量%以下、好ましくは6.0重量%以上9.5重量%以下とされるのが好適である。

【0037】次に、本発明にかかる無色のインクを先打ち又は後打ちするインクジェット記録方法について説明する。本発明にかかるインクジェット記録方法は、染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有する通常のインクを被記録材に付着させる前又は後に、酸化セリウム系紫外線吸収剤を含む無色のインク、又は酸化セリウム

系紫外線吸収剤と前述した一般式(1)で示される窒素化合物とを含む無色のインクを被記録材に付着させて記録することを特徴とする。

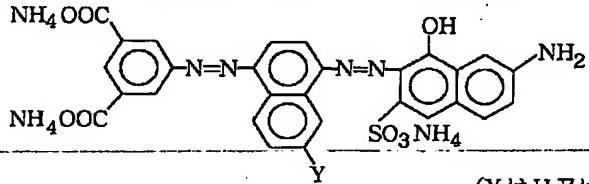
【0038】先ず、上記記録方法で使用する無色のインクについて説明する。無色のインクは、液媒体に、少なくとも酸化セリウム系紫外線吸収剤を含有させるか、少なくとも酸化セリウム系紫外線吸収剤と一般式(1)で示される窒素化合物とを含有させて作製される。この際に使用される無色のインクを構成する酸化セリウム系紫外線吸収剤及び一般式(1)で示される窒素化合物としては、前記した本発明にかかるインクに使用されるものがいずれも好ましく使用される。含有させる量も、染料を含む上記のインクの場合と同様に、酸化セリウム系紫外線吸収剤のインク中の含有量は、0.0001~5重量%とするのが好ましい。又、窒素化合物の含有量は、無色のインク全体の0.1~1.0重量%、より好ましくは、0.1~5重量%とする。窒素化合物の含有量が0.1重量%未満であると耐水性向上という点で不十分であり、1.0重量%を超えると耐水性向上効果は飽和し、記録特性や、装置やヘッド周辺における信頼性等の点でかえって好ましくない。

【0039】無色のインクを構成する液媒体としては、従来公知の液媒体をいずれも使用することが出来るが、例えば、前記したインクを構成する液媒体と同様のものがいずれも好ましく使用される。

【0040】又、本発明に使用される無色のインクには、所期の目的を妨げない範囲において、非イオン性界面活性剤、イオン性及び両性界面活性剤、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導体、チオ尿素及びその誘導体等を適宜に含有させることが出来る。

【0041】次に、本発明に使用される印字記録用の染料を含有した通常のインクについて説明する。かかるインクは、少なくとも染料とこれを溶解又は分散する液媒体とからなるが、この際に使用される染料としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応染料、分散染料及び建染染料等、公知の染料をいずれも使用することが出来る。具体的には、例えば、C.I.ダイレクトブラック168、C.I.アシッドレッド94、C.I.ダイレクトブルー199、及び下記の構造式で表わされる染料等が挙げられる。

【化10】



又、これらの染料の含有量は、液媒体成分の種類、インクに要求される特性等に依存して決定されるが、一般に

はインク全重量に対して0.5~1.5重量%、好ましくは1~7重量%の範囲とする。

【0042】印字記録用の染料を含有したインクを構成する液媒体としては、前記した様なインクジェット用インクに使用される従来公知の液媒体をいずれも使用することが出来る。又、本発明に使用する印字用のインクには、通常のインクの場合と同様に、表面張力の調整や定着性を良好にする為に、非イオン性界面活性剤、イオン性及び両性界面活性剤等を含有させることが出来、更に、その他、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、緩衝液等の有機又は無機のpH調整剤、防カビ剤、尿素及びその誘導体、チオ尿素及びその誘導体等を本発明の目的を妨げない範囲において必要に応じて添加することが出来る。

【0043】本発明にかかるインクジェット記録方法においては、上記で説明した染料とこれを溶解又は分散する液媒体とを含有する通常のインクを被記録材に付着させる前または後に、上記した様な構成の無色のインクを被記録材に付着させて印字記録する。即ち、無色のインクを先打ちし、無色インクを付着させた後に染料を含む通常のインキを付着させて印字記録してもよいし、染料を含む通常のインキを付着させて印字記録した後に無色のインクを付着させて、無色のインクを後打ちしてもよい。この場合に、先打ち又は後打ちに使用した無色のインクが、染料を含む通常のインクで印字される全ての印字記録部分に対して付着される必要はなく、本発明の効果が得られる範囲内で必要に応じて無色のインクを間引いて付着させることが出来る。この様に、無色のインクの付着を、効果が得られる所要量だけとする方が、無色のインクの消費性、及び無色インクの紙への過度の付着を抑制するという点から更に好ましい。

【0044】又、本発明において、無色のインクを被記録材に付着させる方法としては、被記録材に所要量を付着させることができるものであれば如何なる方法でもよいが、過度のインクの付着を抑制するという点から、インクに熱エネルギーを作用させてインク滴を吐出させるインクジェット記録方法を用いるのが特に好ましい。但し、この場合には、無色のインクと染料を含有した通常のインクを夫々吐出せざることが出来る様に、記録ヘッドが2つ設けられたインクジェット記録装置を使用する。

【0045】上記のインクジェット記録方法の際に使用される記録装置、及び酸化セリウム系紫外線吸収剤が含有されている本発明にかかるインクを用いて記録を行うのに好適な方法及び記録装置としては、記録ヘッドの室内のインクに記録信号に対応した熱エネルギーを与え、該熱エネルギーにより液滴を発生させる方法及び装置が挙げられる。

【0046】その装置の主要部であるヘッド構成例を図1、図2及び図3に示す。ヘッド13はインクを通す溝

14を有するガラス、セラミックス又はプラスチック板等と、感熱記録に用いられる発熱ヘッド15(図ではヘッドが示されているが、これに限定されるものではない)とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1、17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基盤20とによりなっている。

【0047】インク21は吐出オリフィス(微細孔)22までできており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。今、電極17-1、17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、インク21が吐出し、オリフィス22より記録小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示すヘッドを多数並べたマルチヘッドの外観図を示す。該マルチヘッドはマルチ溝26を有するガラス板27と、図1に説明したものと同様な発熱ヘッド28を密着して製作されている。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での切断図である。

【0048】図4に、かかるヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッドによる記録領域に隣接した位置に配設され、又、本例の場合、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。62はキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッドの移動方向と垂直な方向に移動して吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッドの移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード61、キャップ62、吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及び吸収体63によってインク吐出口面の水分、塵埃等の除去が行われる。

【0049】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッドであり、66は記録ヘッド65を搭載して記録ヘッド65の移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と滑動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモータ68によって駆動されるベルト69と接続(不図示)している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。51は被記録材を挿入する為の給紙部、52は不図示のモータにより駆動される紙送リローラである。これらの構成によって記録ヘッド

の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラ53を配した排紙部へ排紙される。

【0050】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、ヘッド回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出する様に移動する。記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は上述したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録の為に記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【0051】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針(不図示)を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容する吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが本発明にとって好ましい。本発明で使用されるインクジェット記録装置としては、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となつものに限らず、図6に示す如きそれらが一体になつたものにも好適に用いられる。

【0052】図6において、70は記録ユニットであつ

- ・チオジグリコール
- ・水
- ・尿素
- ・酸化セリウム紫外線吸収剤 [ニードラールW-15、多木化学(株)製]
- ・化合物20の窒素化合物
- ・C. I. ダイレクトブラック168

【0056】上記で得られたインクを用い、記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えて液滴を発生させてインクを吐出させるインクジェットヘッド(360dp)を1つ持つインクジェット記録装置を用意し、市販のコピー用紙(キヤノンNPドライSK)及びボンド紙(プロバーボンド紙PB)に印字記録を行った。得られた印字記録物について、耐光性及び耐水性の評価を行つた。評価結果を表1に示す。

て、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタン、セルロース又はポリビニルアセタールを用いることが本発明にとって好ましい。72は記録ユニット内部を大気に連通させる為の大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであつて、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

【0053】尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を挙げたが、本発明においては、その他、圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用することが出来る。

【0054】上記の様なインクジェット記録装置を使用して、本発明にかかる無色のインクを先打ち又は後打ちする記録方法を実施する場合には、例えば、図3に示した記録ヘッドを2つキャリッジ上に並べた記録装置を使用し、夫々のヘッドから無色インクと染料を含むインクを夫々吐出させる。図7は、この様な装置の記録ヘッド部の一例を示す図であるが、図中の81は、無色インクを吐出させる為の記録ヘッドであり、82は、染料を含むインクを夫々吐出させる為の記録ヘッドである。

【0055】
【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。

30 実施例1

下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、孔径0.22μmのフロロポアフィルター[住友電気工業(株)製]で加圧ろ過し、本発明にかかるインクを作製した。

10部

78.5部

5部

1部

3部

3部

【0057】実施例2

実施例1のインクの組成のうち、染料をC.I.ダイレクトブラック168からC.I.アシッドレッド94に代えた以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に

示した。

【0058】実施例3

実施例2のインクの組成のうち、窒素化合物を含有させなかつたこと以外は、実施例1と同様にして窒素化合物が含有されていない本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0059】実施例4

実施例1のインクの組成のうち、染料をC. I. ダイレクトブラック168からC. I. ダイレクトブルー199に代えた以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0060】実施例5

実施例3のインクの組成のうち、染料をC. I. アシッドレッド94からC. I. ダイレクトイエロー-86に代え、そして酸化セリウム紫外線吸収剤の量を1部から0.5部に変更した以外は、実施例3と同様にして窒素化合物が含有されていない本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0061】実施例6

実施例1のインクの組成のうち、染料をC. I. ダイレクトブラック168から下記構造式の化合物に代えた以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

実施例7

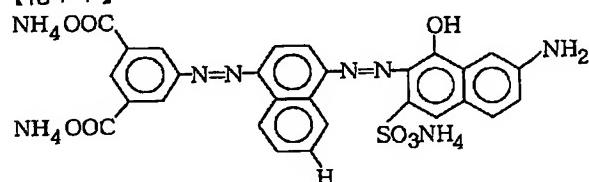
実施例1のインクの組成のうち、窒素化合物を化合物20から化合物14に変更した以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

実施例8

実施例2のインクの組成のうち、窒素化合物を化合物20から化合物14に変更した以外は、実施例1と同様にして本発明にかかるインクを得た。更に、得られたインクを用い、実施例1と同様にして上記本発明のインクにより印字記録を行い、印字記録物を得た。又、実施例1

と同様にして印字記録物の耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【化11】



10 【0062】使用例

記録ヘッド内のインクに熱エネルギーを与えてインク滴を発生させインクを吐出させるインクジェットヘッド(360 dpi)を1つ走査方向に並べたインクジェット記録装置を用意し、実施例1～6のインクを装填し、市販のコピー用紙(キヤノン社製 NPドライ SK)及びボンド紙(プロバーボンド紙 PB)に本発明の方法による印字記録を行い、印字記録物を得た。

【0063】比較例1

実施例1で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0064】比較例2

実施例2で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

20 【0065】比較例3

実施例3で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0066】比較例4

実施例4で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0067】比較例5

実施例5で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0068】比較例6

実施例6で用いたインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を夫々水に代えたこと以外

は実施例1と同様にして、印字記録を行った。又、得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表1に示した。

【0069】実施例9

無色インク1

- ・チオジグリコール 10部
- ・水 84部
- ・尿素 5部
- ・酸化セリウム紫外線吸収剤の分散体(ニードラール W-15(多木化学(株)製)) 1部

【0070】

染料含有インク

- ・チオジグリコール 1:0部
- ・水 78部
- ・尿素 5部
- ・C.I.ダイレクトブラック168 3部
- ・イソプロピルアルコール 4部

【0071】上記の夫々のインクを用い、インクジェット記録装置により、市販のコピー用紙(キヤノン製NPドライSK)及びボンド紙(プロバーボンド紙PB)に夫々記録を行った。本実施例においては、無色インクを先に印字して付着させ、その後、印字記録用の染料を含有する通常のインクを重ねて印字した。この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0072】実施例10

実施例9で使用した無色のインク組成に、更に窒素化合物20を3部加えたこと以外は実施例9と同様にして、無色インクを先打ちして本実施例の印字記録を行った。 30

無色インク2

- ・チオジグリコール 10部
- ・水 84部
- ・尿素 5部
- ・酸化セリウム紫外線吸収剤の分散体(ニードラール U-15(多木化学(株)製)) 1部

【0074】実施例12

印字記録用の染料を含有するインクを先に印字して被記録材に付着させてから、無色のインクをその上に重ねて印字し、無色のインクを後打ちしたこと以外は実施例9と同様にして、本実施例の印字記録を行った。この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0075】実施例13

実施例8で使用した印字記録用の染料を含有するインク組成のうち、C.I.ダイレクトブラック168をC.I.ダイレクトブルー199に代え、更に、印字記録用の染料を含有するインクを先に印字し被記録材に付着させてから、無色のインクをその上に重ねて印字し、無色 50

下記に示す各成分を混合し、十分に攪拌した後、孔径0.22μmのフロロボアフィルター【住友電気工業(株)製】で加圧ろ過し、本発明に使用する無色インク1及び染料を含有する印字用のインクを夫々作製した。

- 10部
- 84部
- 5部
- 1部

この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0073】実施例11

実施例9で使用した印字記録用の染料を含有するインク組成のうち、C.I.ダイレクトブラック168をC.I.アシッドレッド94に代え、無色インクを下記無色インク2に代えた以外は実施例9と同様にして、無色インクを先打ちして本実施例の印字記録を行った。この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

- 10部
- 84部
- 5部
- 1部

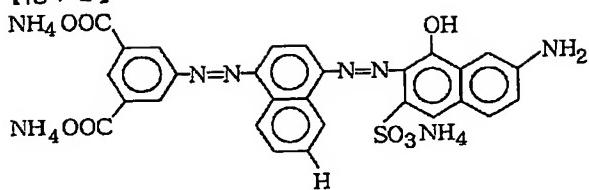
のインクを後打ちしたこと以外は実施例10と同様にして、本実施例の印字記録を行った。この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0076】実施例14

実施例1で使用した印字記録用の染料を含有するインク組成のうち、C.I.ダイレクトブラック168を下記構造式の染料に代え、更に、印字記録用の染料を含有するインクを先に印字し被記録材に付着させてから、無色のインクをその上に重ねて印字し、無色のインクを後打ちしたこと以外は実施例9と同様にして、本実施例の印字記録を行った。この様にして得られた印字記録物について、実施例1と同様にして耐光性及び耐水性の評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0077】

【化12】



【0078】比較例7

実施例9で用いた無色のインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例7と同様にして印字記録を行い、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行った。表2に、評価結果を示した。

【0079】比較例8

実施例10で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例8と同様にして、無色のインクを先に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0080】比較例9

実施例11で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例9と同様にして、無色のインクを先に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0081】比較例10

実施例12で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤を水に代えたこと以外は実施例10と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

10

20

30

【0079】比較例11

実施例13で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例11と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

【0079】比較例12

実施例14で用いた無色のインクのインク組成のうち、酸化セリウム紫外線吸収剤及び窒素化合物20を水に代えたこと以外は実施例12と同様にして、無色のインクを後に印字して記録を行った。又、得られた印字記録物について実施例1と同様にして評価を行い、評価結果を表2に示した。

評価

(1) 耐光性評価

実施例1～11及び比較例1～7の各印字物に関してODを測定し、ATRUSフェードメーターで63°C、70%RHの条件下で50時間照射後、再びODを測定し、以下の様に評価した。

○：試験後の残存OD率が、85%以上

△：試験後の残存OD率が、70%以上

×：試験後の残存OD率が、70%未満

【0081】(1) 耐水性評価

実施例1～11及び比較例1～7の各印字物に関してODを測定し、25°Cの水中に5分間浸した後、再びODを測定し、以下の基準で評価した。その結果を表1に示す。

○：試験後の残存OD率が90%以上

△：試験後の残存OD率が70%以上

×：試験後の残存OD率が70%未満

【0082】

【表1】表1 耐光性・耐水性評価結果

| 実施例 | 窒素化合物番号 | 酸化セリウムの添加 | 耐光性 | 耐水性 | 比較例 | 耐光性 | 耐水性 |
|-----|---------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 20 | 有り | ○ | ○ | 1 | △ | △ |
| 2 | 20 | 有り | ○ | ○ | 2 | × | △ |
| 3 | なし | 有り | ○ | △ | 3 | × | △ |
| 4 | 20 | 有り | ○ | △ | 4 | △ | △ |
| 5 | なし | 有り | ○ | ○ | 5 | △ | △ |
| 6 | 20 | 有り | ○ | ○ | 6 | ○ | △ |
| 7 | 14 | 有り | ○ | ○ | | | |
| 8 | 14 | 有り | ○ | ○ | | | |

【0083】

【表2】表2 耐光性・耐水性評価結果

| 実施例 | 無色のインク | | 印字記録方法 | 耐光性 | 耐水性 | 比較例 | 印字記録方法 | 耐光性 | 耐水性 |
|-----|---------|--------|----------|-----|-----|-----|----------|-----|-----|
| | 窒素化合物番号 | 酸化セリウム | | | | | | | |
| 9 | なし | W-15 | | ○ | △ | 7 | | △ | △ |
| 10 | 20 | W-15 | 無色インク先打ち | ○ | ○ | 8 | 無色インク先打ち | △ | △ |
| 11 | 20 | U-1.5 | | ○ | ○ | 9 | | × | △ |
| 12 | なし | W-1.5 | | ○ | △ | 10 | | △ | △ |
| 13 | 20 | W-1.5 | 無色インク後打ち | ○ | ○ | 11 | 無色インク後打ち | △ | △ |
| 14 | 20 | U-1.5 | | ○ | ○ | 12 | | × | △ |

【0084】

【効果】本発明によれば、一般のオフィス等で使用されている酸性紙、或いは、中性紙等のいわゆる普通紙に対し印字記録を行った場合にも、得られる印字記録物の画像品位に悪影響を与えることなく、印字記録物が十分な耐光性及び耐水性を有する高品位な印字物が得られ、更に使用するインクの安定性についても何等問題がなく、信頼性に高い印字記録が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図3】図1に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外

観斜視図である。

【図4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図6】記録ユニットの斜視図である。

【図7】本発明の実施例で使用した2個の記録ヘッドが配列した記録部を示す斜視図である。

20 【符号の説明】

61：ワピング部材

62：キャップ

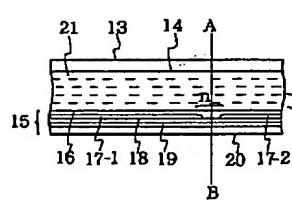
63：インク吸収体

64：吐出回復部

65：記録ヘッド

66：キャリッジ

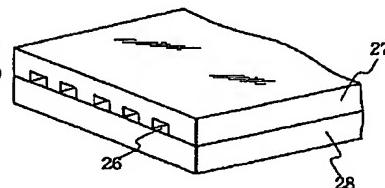
【図1】



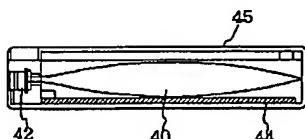
【図2】



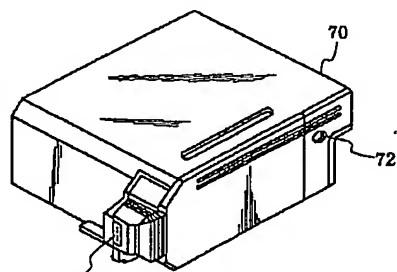
【図3】



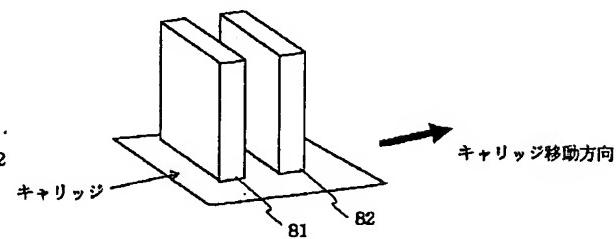
【図5】



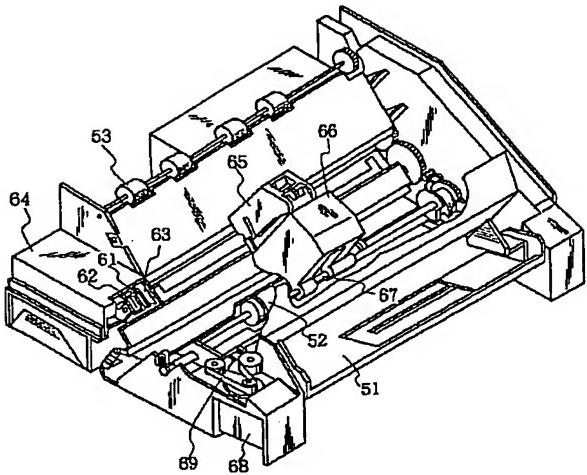
【図6】



【図7】



【図 4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

B 41 M 5/00

C 09 D 11/00

識別記号

庁内整理番号

E

P S Z

F I

B 41 J 3/04

1 0 2 Z

技術表示箇所

(72) 発明者 山本 真由美

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 永嶋 聰

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 斎藤 絵里子

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)